

Rec'd PCT/JP 03/13485

10/5/03 506

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 03/13485

22.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

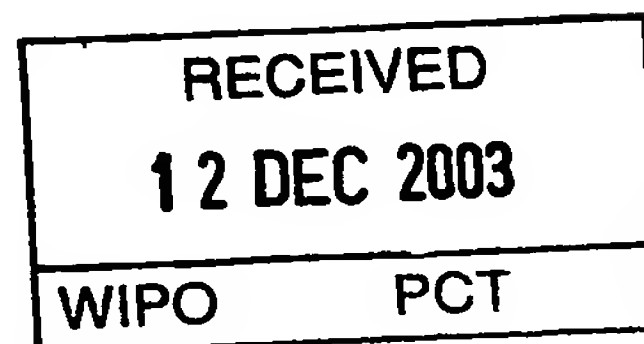
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年10月6日

出願番号  
Application Number: 特願2003-346785

[ST. 10/C]: [JP 2003-346785]

出願人  
Applicant(s): 花王株式会社

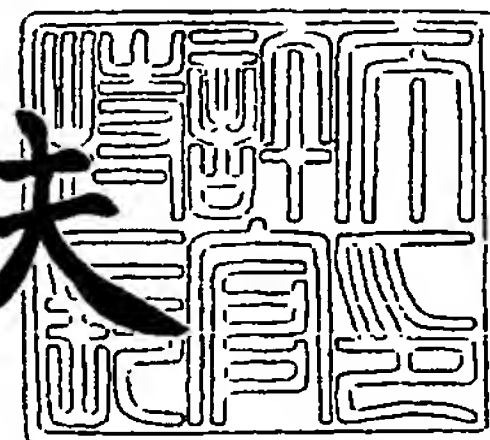


PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月28日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P03-123  
【提出日】 平成15年10月 6日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 C08L 91/00  
C08L 7/00

【発明者】  
【住所又は居所】 栃木県芳賀郡市貝町赤羽 2 6 0 6 花王株式会社研究所内  
【氏名】 小田嶋 信吾

【発明者】  
【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内  
【氏名】 一色 信之

【発明者】  
【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内  
【氏名】 川俣 章

【特許出願人】  
【識別番号】 000000918  
【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100076532  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 羽鳥 修

【選任した代理人】  
【識別番号】 100101292  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 松嶋 善之

【選任した代理人】  
【識別番号】 100112818  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 岩本 昭久

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 013398  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【物件名】 図面 1  
【包括委任状番号】 9902363

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

D S C による熱量測定において 1 0 0 ℃ 以上に吸熱ピークを有する高温融解ワックス成分及び 4 0 ℃ 以上 1 0 0 ℃ 未満に吸熱ピークを有する低温融解ワックス成分、並びに高分子物質を含有する、前記両ワックス成分を主体とするワックス組成物。

**【請求項 2】**

ワックス組成物を試料としての D S C による熱量測定において、1 0 0 ℃ より高温側の吸熱量  $\Delta H$  と、1 0 0 ℃ より低温側の吸熱量  $\Delta H$  との比（前者／後者）が 0. 1 ～ 5. 0 である請求項 1 記載のワックス組成物。

**【請求項 3】**

1 2 5 ℃、1. 2 k g f 荷重下でのメルトフローレートが 0. 1 ～ 1 0 0 0 g / 1 0 m i n である請求項 1 又は 2 記載のワックス組成物。

**【請求項 4】**

前記高温融解ワックス成分が、アミド系ワックスである請求項 1 ～ 3 の何れか記載のワックス組成物。

**【請求項 5】**

前記高温融解ワックス成分、前記低温融解ワックス成分及び前記高分子物質が何れも生分解性である請求項 1 ～ 4 の何れか記載のワックス組成物。

**【請求項 6】**

前記高分子物質がポリイソプレン又は天然ゴムである請求項 1 ～ 5 の何れか記載のワックス組成物。

**【請求項 7】**

請求項 1 記載のワックス組成物からなる防湿層の少なくとも一面に樹脂層が積層されてなる防湿性フィルム。

**【請求項 8】**

請求項 1 記載のワックス組成物を用いて、該ワックス組成物からなる層を有する積層体を製造する方法であって、

前記ワックス組成物に 1 0 0 ℃ 以上の加熱を伴う加工を施す工程を具備し、該工程における加熱温度を、ワックス組成物を試料としての D S C による熱量測定において該加熱温度より高温側の吸熱量と該加熱温度より低温側の吸熱量との比（前者／後者）が 0. 1 ～ 5. 0 となる温度とする積層体の製造方法。

**【請求項 9】**

前記加熱を伴う加工が、熔融押出成形である請求項 8 記載の積層体の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ワックス組成物

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、防湿性や耐水性に優れ、溶融成形その他の加工が容易なワックス組成物に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

従来、防湿性能を有する包装材や容器等を形成する場合には、低分子ワックスを含むワックス組成物を、紙や樹脂フィルムの等の基材に塗布したり、熱可塑性樹脂と共押出成形して多層の積層体を形成することが行われている。

しかし、これらの加工は、低分子ワックスの融点以上で行われることが多いため、低い粘度のために加工性が悪いという問題がある。また、加工時の粘度は、ワックス組成物に多量の高分子物質を配合して増加させることができるが、その場合には、防湿性能が低下するという問題がある。

更に、ワックス組成物を用いて製造した防湿容器等の製品においては、内容物の高温での充填、高温での殺菌や調理の際等に、ワックス層とそれに隣接する層との間に剥離が生じたり、ワックス層が流動して厚みの均一性が失われたりして、防湿性能等が低下する場合がある。

【0 0 0 3】

特許文献 1 には、紙容器に耐水性等を付与するための紙容器用ワックス組成物として、融点 4 5 ～ 8 5 ℃の石油系ワックスを主成分とするものが記載されている。しかし、この組成物は、溶融状態の粘度が低いため、例えば T ダイ法やインフレーション法による溶融押出成形等が困難であり、また、得られた紙容器は、高温での熱処理をした場合には、耐水性能が維持されない。

【0 0 0 4】

また、特許文献 2 には、融点の異なる 2 種類のワックスを含有する電子写真用トナーが開示されているが、樹脂に比べてワックスの比率が極端に低く、該トナーを防湿層の形成に用いることはできない。

【0 0 0 5】

【特許文献 1】 特開平 8 - 2 0 9 0 0 0 号公報

【特許文献 2】 特開 2 0 0 3 - 5 4 3 1 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 6】

本発明の目的は、防湿性に優れ、溶融成形その他の加工が容易なワックス組成物及びそれを用いた防湿性フィルム並びにそれを用いた防湿性物品の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 7】

本発明は、D S C による熱量測定において 1 0 0 ℃以上に吸熱ピークを有する高温融解ワックス成分及び 4 0 ℃以上 1 0 0 ℃未満に吸熱ピークを有する低温融解ワックス成分、並びに高分子物質を含有する、前記両ワックス成分を主体とするワックス組成物を提供することにより、前記目的を達成したものである（以下、第 1 発明というときは、この発明をいう）。

【0 0 0 8】

本発明は、請求項 1 記載のワックス組成物からなる防湿層の少なくとも一面に樹脂層が積層されてなる防湿性フィルムを提供することにより、前記目的を達成したものである（以下、第 2 発明というときは、この発明をいう）。

【0 0 0 9】



本発明は、請求項 1 記載のワックス組成物を用いて、該ワックス組成物からなる層を有する積層体を製造する方法であって、前記ワックス組成物に 1 0 0 ℃以上の加熱を伴う加工を施す工程を具備し、該工程における加熱温度を、ワックス組成物についての D S C による熱量測定において該加熱温度より高温側の吸熱量と該加熱温度より低温側の吸熱量との比（前者／後者）が 0. 1 ～ 5. 0 となる温度とする積層体の製造方法を提供することにより、前記目的を達成したものである（以下、第 3 発明というときは、この発明をいう）。

#### 【発明の効果】

##### 【0 0 1 0】

本発明のワックス組成物は、防湿性に優れ、熔融成形その他の加工が容易である。本発明の防湿性フィルムは、ワックス組成物を用いて容易に得られ、耐水性及び熱成形性に優れている。本発明の積層体の製造方法によれば、ワックス組成物に十分な粘度を維持しながら加熱加工を行うことができ、防湿性や熱安定性に優れた防湿性物品等を効率的に製造することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0 0 1 1】

以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。

本発明のワックス組成物は、D S C による熱量測定において 1 0 0 ℃以上に吸熱ピークを有する高温融解ワックス成分及び 4 0 ℃以上 1 0 0 ℃未満に吸熱ピークを有する低温融解ワックス成分を含有し、これら両ワックス成分を主体とする。両ワックス成分を主体とするとは、前記高温融解ワックス成分及び前記低温融解ワックス成分の合計含有量が、含有される全成分の中で体積分率で最も多くを占めることを意味する。ワックス成分を主成分とすることで十分な防湿性を発現させることができる。より高い防湿性を得る上では、両ワックス成分が好ましくは、体積分率で 4 0 重量％超、より好ましくは 5 0 重量％超である。

##### 【0 0 1 2】

ここで、D S C による熱量測定において 1 0 0 ℃以上に吸熱ピークを有する高温融解ワックス成分（以下、高温融解ワックス成分ともいう）とは、昇温速度を 5 ℃／min とした、D S C（Differential Scanning Calorimeter: 示差走査熱量計）による熱量測定において、温度 1 0 0 ℃以上の領域に吸熱ピークを有する成分を意味し、4 0 ℃以上 1 0 0 ℃未満に吸熱ピークを有する低温融解ワックス成分（以下、低温融解ワックス成分ともいう）とは、同条件の熱量測定において温度 4 0 ℃以上 1 0 0 ℃未満の領域に吸熱ピークを有する成分を意味する。両ワックス成分の吸熱ピークは、結晶の融解に伴うものである。

尚、D S C による熱量測定は、ワックス組成物（高温融解ワックス成分、低温融解ワックス成分及び高分子物質を含む組成物）を試料として行う。

##### 【0 0 1 3】

具体的には、下記の方法で測定を行った。

測定機：セイコー電子工業（株）の型式 D S C 2 2 0

試料容器：品番 P N / 5 0 - 0 2 0（アルミ製オープン型試料容器、容量 1 5 μ l）および品番 P N / 5 0 - 0 2 1（アルミ製オープン型試料容器クランプ用カバー）

試料重量：約 1 0 m g

昇温速度、降温速度：5 ℃／min

測定温度範囲：用いるワックスに応じて、最適な範囲を選択する。融解完了温度および融解ピーク温度は、一度融解させた後に 5 ℃／min の速度で結晶化させた後、再度 5 ℃／min の速度で昇温させたときのデータを使用して求める。

具体例を挙げると、[第 1 昇温過程] 3 0 ℃から 1 3 0 ℃まで、[降温過程] 1 3 0 ℃（5 分間保持）から - 3 0 ℃まで、[第 2 昇温過程] 3 0 ℃から 1 3 0 ℃までと連続して測定を行い、第 2 昇温過程のデータを使用する。

##### 【0 0 1 4】

本発明のワックス組成物の透湿度は、例えば  $40^{\circ}\text{C}$ 、 $90\% \text{RH}$  の環境下において  $3 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$  以下、好ましくは  $1 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$  以下とすることができる。ワックス組成物の透湿度の下限値に制限はなく低ければ低いほど好ましい。前記透湿度を容易に達成するためには、高温融解ワックス成分及び低温融解ワックス成分の合計含有量がワックス組成物中  $69 \sim 95$  重量%、特に  $70 \sim 85$  重量%であることが好ましい。

#### 【0015】

ワックス組成物の透湿度は、該ワックス組成物から所定厚みのフィルムを成形し、そのフィルムについてカップ法 (JIS Z 0208 条件B) によって測定した透湿度を厚み  $1 \text{ mm}$  のフィルムに換算した値である。この透湿度の換算値は、透湿度がフィルム厚みに反比例すると仮定し、カップ法で測定した透湿度にフィルム厚みを乗じることにより算出される。

#### 【0016】

ただし、ワックス組成物だけからなるフィルムを作成し、その透湿度を上記の方法で測定することが困難である場合が多いため、その場合には透湿度が既知の生分解性樹脂フィルムと、ワックス組成物との積層フィルムを作成し、ワックス組成物の透湿度を求める。例えば、生分解性樹脂層 (A) / ワックス組成物層 (B) / 生分解性樹脂層 (C) からなる3層フィルムを作成し、上記の方法で3層フィルム全体の透湿度を測定し、その透湿度を  $d$  とする。別途、生分解性樹脂層 (A) および生分解性樹脂層 (C) の透湿度を同様に測定し、それぞれの透湿度を  $a$  および  $c$  とする。ワックス組成物層 (B) の透湿度を  $b$  とすると、下記の式で表される関係が成り立つ。ここで、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  は、実際の厚みにおける透湿度であり、 $1 \text{ mm}$  の厚みに換算した透湿度ではない。

$$1/d = 1/a + 1/b + 1/c$$

この式から、未知数であるワックス組成物層 (B) の透湿度  $b$  を求めることができる。

#### 【0017】

本発明のワックス組成物は、上述した通り、高温融解ワックス成分と低温融解ワックス成分とを含有する。低温融解ワックス成分のみを含有する場合には、ワックス組成物を溶融させると粘度が低下し、溶融成形等の加工を行いにくい場合があるが、高温融解ワックス成分を組み合わせることで、防湿性の低下を抑制しつつ、Tダイ法やインフレーション法による溶融成形その他の加工時の加工性を向上させることができる。

高温融解ワックス成分と低温融解ワックス成分は、相異なる種類のワックスであることが好ましい。

#### 【0018】

高温融解ワックス成分の前記吸熱ピークの温度は  $120 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、特に  $150 \sim 200^{\circ}\text{C}$  であることが好ましく、低温融解ワックス成分の前記吸熱ピークの温度は  $40 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 、特に  $50 \sim 80^{\circ}\text{C}$  であることが好ましく、両ワックス成分の吸熱ピークの温度の差は  $20 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、さらに  $40 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 、特に  $50 \sim 160^{\circ}\text{C}$  であることが好ましい。

#### 【0019】

本発明のワックス組成物は、加工性が良好となる高い溶融粘度を得るために、ワックス組成物を試料としてのDSCによる熱量測定 (昇温速度  $5^{\circ}\text{C} / \text{min}$ ) において、 $100^{\circ}\text{C}$  より高温側の吸熱量  $\Delta H$  と、 $100^{\circ}\text{C}$  より低温側の吸熱量  $\Delta H$  との比 (前者/後者) が  $0.1 \sim 5.0$  であることが好ましく、 $0.2 \sim 4.0$  であることがより好ましく、特に  $0.2 \sim 3.0$  であることが好ましい。尚、この熱量測定においては、ワックス組成物 (高温融解ワックス成分、低温融解ワックス成分及び高分子物質を含む組成物) を試料とする。

#### 【0020】

高温融解ワックス成分として好ましく用いられるワックスとしては、N, N'-エチレンビスラウリン酸アミド、N, N'-エチレンビスステアリン酸アミド、N, N'-メチレンビスステアリン酸アミド、N, N'-エチレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸モノメチロールアミド、N, N'-ジステアリルテレフタル酸アミド

等のN-置換脂肪酸アミド、12-ヒドロキシステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド、12-ヒドロキシステアリン酸リチウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム等の金属石けんが挙げられる。これらの中でも、加工性の良好な温度範囲を広く確保する点から130℃以上の吸熱ピークを有するN-置換脂肪酸アミドが好ましく、特に炭素数が6～18の脂肪酸を用いたN, N'-エチレンビスアミド等が好ましい。また、炭素数の異なる脂肪酸を含む混合脂肪酸を原料として用いた脂肪酸アミドも好ましく使用できる。これらの中でも生分解性を有するワックスを用いることが好ましいが、生分解性でないワックスを用いることもできる。生分解性を有するワックスを用いる場合は、生分解度（好氣的究極生分解度：J I S K 6950又は6953）が30%以上であるものが好ましく、50%以上であるものがより好ましく、60%以上であるものがさらに好ましい。

#### 【0021】

低温融解ワックス成分として好ましく用いられるワックスとしては、植物系ワックス、動物系ワックス、石油系ワックス等があり、例えば、府瀬川健蔵、「ワックスの性質と応用」、幸書房、1993年、改訂2版第1刷、2頁目、表1.0.1に記載されたワックスが使用可能である。

植物系ワックスとしては、ライスワックス、カルナバワックス、キャンデリラワックス等が挙げられる。動物系ワックスとしては、蜜ろう、ラノリン、鯨ろう等が挙げられる。石油系ワックスとしては、例えば、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス等が挙げられ、これらの中でもマイクロクリスタリンワックスが好ましい。これらのワックスは、何れも生分解性のワックスであるが、生分解性でないワックスを用いることもできる。

#### 【0022】

本発明のワックス組成物は、高温融解ワックス成分及び低温融解ワックス成分を含む全ワックス成分以外に高分子物質を含有する。ワックス組成物がワックス成分のみからなる場合には、本発明のワックス組成物を熔融させると粘度が低下して、熔融成形その他の加工を行いにくい場合がある。そのため、ワックス成分以外的高分子物質を含有させる。

#### 【0023】

前記高分子物質としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂等の結晶性高分子、未架橋のゴムやポリエステル系、ポリアミド系、ポリスチレン系、ポリ（メタ）アクリル系の共重合体等の非晶性高分子若しくは低結晶性高分子等が挙げられる。ただし、混合する高分子物質を微細に分散するためには、結晶性高分子の場合にはワックスの融解終了温度以下である所望の混合温度において熔融するものが好ましく、非晶性高分子の場合にはワックスの融解終了温度以下である所望の混合温度以下にガラス転移温度を有するものが好ましい。

#### 【0024】

具体的には、前記結晶性高分子としては、エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、ポリカプロラクトン、ポリブチレンテレフタレートアジペート、ポリブチレンサクシネートアジペート等の融点の低い高分子、前記非晶性高分子としては、イソプレンゴム、天然ゴム、ポリd, l-乳酸等で、これらを単独若しくは複数選択して用いることが出来る。

#### 【0025】

この中でも、非晶性で、ワックスの融点以上においてワックスと相溶性を有するものが好ましく、特にポリイソプレン又は天然ゴムが好ましい。

ワックス組成物の熔融粘度を上げるためには、高分子物質を組成物中に配合することが考えられるが、その場合の高分子物質はワックス組成物の防湿性を低下させる傾向がある。本発明者らが鋭意検討したところ、高分子物質としてポリイソプレン又は天然ゴムを組成物中に配合すると、得られるワックス組成物の防湿性を低下させることなく、熔融粘度を上げられることが判明した。また、後述するように、生分解性のワックスと組み合わせることで生分解性のワックス組成物とすることができる。更に、ポリイソプレン又は天然ゴムを配合することで、ワックス組成物を成形して得られる成形物に耐熱性や強度を付与できる



という付加的効果もある。

#### 【0026】

ワックス組成物中へのポリイソプレンや天然ゴムの配合量が多すぎると熔融粘度が高くなりすぎて熔融成形等の加工性が低下する場合がある。また防湿性も低下する傾向にある。逆にポリイソプレンや天然ゴム等の高分子物質の配合量が少なすぎると、ワックス組成物の熔融粘度を十分に高めにくい場合がある。これらを勘案すると、ワックス組成物の防湿性を低下させることなく、熔融成形に適した熔融流動特性等を得るためには、ワックス組成物中へのポリイソプレンや天然ゴム等の高分子物質の配合量は5～35重量%、特に15～30重量%であることが好ましい。

#### 【0027】

ワックス組成物の熔融流動特性を熔融成形に適したものとするには、ポリイソプレンや天然ゴムの分子量を適切にコントロールすることが有利であることが本発明者らの検討によって判明した。例えばポリイソプレンについては、その重量平均分子量を200,000以上、特に400,000以上、より好ましくは700,000以上の範囲にコントロールすると、ワックス組成物の熔融流動特性を熔融成形に適したものとすることができる。重量平均分子量の上限は、熔融粘度を高める点で特に制約はないが、ワックス組成物の製造のしやすさを考慮すると4,000,000以下、特に2,000,000以下が好ましい。重量平均分子量は、GPC測定によって求められる。ワックス組成物をクロロホルムに溶解させた後、未融解のワックスを濾過により除去した溶液で測定し、その結果と分子量既知のポリスチレン標準サンプルの測定で得た校正曲線とから重量平均分子量を求める。

#### 【0028】

本発明のワックス組成物は、生分解性の防湿性物品（防湿性フィルム、防湿性容器を含む）等を得る観点から、前記高温融解ワックス成分、前記低温融解ワックス成分及び前記高分子物質の何れもが生分解性であることが好ましい。

生分解性のワックス組成物は、その生分解性を確保する観点から、前記高温融解ワックス成分としてのワックス及び前記低温融解ワックス成分としてのワックスとして、それぞれ、その生分解度（JIS K6950又は6953）が30%以上であるものを用いることが好ましく、50%以上であるものを用いることが更に好ましく、60%以上のものを用いることが一層好ましい。

前記高分子物質としては、前記ポリイソプレン又は天然ゴムが好ましい。ポリイソプレンや天然ゴムは一般の土壌に生息する菌によって分解されるので、これらの成分をワックス組成物に配合しても生分解性を損なわれることがない。

#### 【0029】

本発明のワックス組成物は、Tダイ成形やインフレーション成形等の熔融成形に適したものであり、通常、125℃、1.2kgf荷重下でのメルトフローレート（以下MFRともいう）が0.1～1000g/10minであり、0.5～100g/10minであることが、さらには1～30g/10minであることが、熔融成形その他の加工の加工性の向上の観点からより好ましい。

より高温での熔融成形その他の加工の加工性を向上させる観点から、本発明のワックス組成物は150℃、1.2kgf荷重下でのMFRが0.1～1000g/10minであり、0.5～100g/10minであることが、さらには1～30g/10minであることが好ましい。

#### 【0030】

本発明のワックス組成物は種々の方法で調製できる。一例としては、高温融解ワックス成分として用いるワックス、低温融解ワックス成分として用いるワックス及び前記高分子物質（ポリイソプレン、天然ゴム等）とを加圧ニーダー等の混練機に供給し高剪断力で混練することで得られる。別の例として、高分子物質（ポリイソプレン、天然ゴム等）をn-ヘプタン等の溶剤に溶解させ、更にワックス成分を溶解させた後、溶剤を揮発等の手段によって除去することで得られる。



## 【0031】

本発明のワックス組成物は、上述したように、例えばこれを加熱して熔融させた状態下に生分解性の樹脂や紙製の容器等の表面にコートすることができる。また、本発明のワックス組成物をTダイ法やインフレーション法で熔融成形して防湿層を得、この防湿層の少なくとも一面に樹脂層又は紙を積層して、防湿性を有する多層の防湿性フィルム又は防湿紙となすこともできる。

## 【0032】

第3発明における製造目的物である積層体には、このようにして得られる防湿性の容器、防湿性フィルム、防湿紙等が含まれる。

第3発明の一つの実施形態としては、第1発明のワックス組成物を100℃以上の温度に加熱して熔融させ、これを樹脂のシートやフィルム、紙、樹脂や紙からなる容器などの表面にコートしてワックス組成物の層を形成する工程を具備する積層体の製造方法において、前記ワックス組成物の加熱温度を、ワックス組成物を試料にしたDSCによる熱量測定（昇温速度5℃/min）において該加熱温度より高温側の吸熱量と該加熱温度より低温側の吸熱量との比（前者/後者）が0.1～5.0となる温度とすることが挙げられる。

## 【0033】

また、第3発明の他の実施形態としては、第1発明のワックス組成物を押出機を用いてTダイ法やインフレーション法でフィルムやシートに熔融成形する工程を具備する積層体の製造方法において、押出機などからのワックス組成物の吐出温度を、ワックス組成物を試料にしたDSCによる熱量測定（昇温速度5℃/min）において該加熱温度より高温側の吸熱量と該加熱温度より低温側の吸熱量との比（前者/後者）が0.1～5.0となる温度とすることが挙げられる。

いずれにおいても、該加熱温度より高温側の吸熱量と該加熱温度より低温側の吸熱量との比（前者/後者）が0.2～4.0であることが好ましく、特に0.2～3.0であることが好ましい。

## 【0034】

上記の製造方法におけるワックス組成物の最適な温度の選定は、以下のように行うことができる。ワックス組成物を試料にしたDSC測定を行い、得られたデータから高温側の吸熱量と該加熱温度より低温側の吸熱量との比（前者/後者）が0.1～5.0となる温度範囲を特定する。その温度範囲の中からワックス組成物の温度を選定することで、ワックス組成物の粘度が高い状態での製造が可能となる。さらに、積層体とする他の材料の融点や粘度、耐熱性などに合わせて、該温度範囲の中でもより最適な温度を選択することが好ましい。

## 【0035】

第2発明の防湿性フィルムの好ましい実施形態は、前記両ワックス成分及び前記高分子物質が何れも生分解性であるワックス組成物を熔融成形して得られる防湿層の各面に生分解性樹脂層が積層されてなる3層構造の生分解性の防湿性フィルムである。防湿性フィルムは、防湿層の存在によって防湿性を有している。フィルムの防湿性の程度は、カップ法（JIS Z 0208 条件B）により測定した透湿度を厚み1mmのフィルムに換算した値が3 g・mm/m<sup>2</sup>・24 hr以下であることが好ましく、2 g・mm/m<sup>2</sup>・24 hr以下であることがより好ましく、1 g・mm/m<sup>2</sup>・24 hr以下であることがより好ましい。この透湿度の値は、ワックス組成物の透湿度に関して先に述べた算出法と同様にして算出される。

## 【0036】

以下、このような生分解性の防湿性フィルム（以下、単に生分解性フィルムという）について説明するが、以下の説明は、特に矛盾する場合を除き、生分解性を有しない防湿性フィルムについても同様に適用される。

生分解性フィルムは、これを生分解性の容器本体の表面に被覆する観点から、熱成形性を有していることが好ましい。熱成形性とは、生分解性フィルムを所定温度に加熱した後

、該フィルムの両端を把持し一軸方向に沿って互いに逆方向に引っ張って2倍の長さに引き伸ばしたときに、該生分解性フィルムが破断しないことをいう。生分解性フィルムを熱成形する場合の加熱温度は、使用する生分解性樹脂、防湿層に使用するワックス、熱成形の方法（真空／圧空成形、プレス成形等）により適宜選択する。この加熱温度は、生分解性フィルム全体が適切な厚み分布で成形され、且つ十分な防湿性が得られるよう選択する。フィルムの厚みのムラを抑えることができる加熱温度で熱成形することが、十分な防湿性を得る上で重要である。その条件を満足する加熱温度は、当業者が一般的に行う最適条件化の手法により求めることができる。

#### 【0037】

熱成形性の有無の判断においても、実際の成形と同様に良好な結果を得ることができる加熱温度を選択する。加熱温度の目安としては、例えば、以下の温度範囲で条件を選択することで良好な結果が得られる場合が多い。生分解性樹脂が結晶性樹脂の場合は、DSC測定により得た融解曲線から求めた溶融ピーク温度 $T_m$ （℃）に対し、 $(T_m - 40℃) \sim (T_m + 20℃)$ の範囲である。ただし、溶融ピーク温度が複数存在する場合には、融解熱量が最も大きな溶融ピークを選択する。生分解性樹脂が非結晶性樹脂の場合は、そのガラス転移温度 $T_g$ に対して $T_g \sim T_g + 50℃$ の範囲である。

#### 【0038】

生分解性フィルムは、現実的な期間での分解を考慮すると、例えば、コンポスト等では2・3ヶ月の期間で分解できる点から、その生分解度（好氣的究極生分解度：JIS K 6950又は6953）が30%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましく、60%以上であることがさらに好ましい。

#### 【0039】

生分解性フィルムは、防湿層を構成するワックス組成物と、生分解性樹脂層を構成する生分解性樹脂とを原料とし、例えばマルチマニホールドのTダイを用いた溶融共押出成形することで得られる。ワックス組成物は先に述べた通り溶融成形に適した流動特性を有しているので、この共押出成形は首尾良く行うことができる。得られたフィルムは必要に応じて一軸又は二軸延伸される。

#### 【0040】

生分解性フィルムは、フィルム強度及びフィルムの成形性の点からその全厚みが $10 \sim 2000 \mu m$ であることが好ましく、 $20 \sim 1000 \mu m$ であることがより好ましい。生分解性フィルムにおける生分解性樹脂層の厚みは必要に応じて適宜選択することができる。フィルム強度とフィルムの取扱い性の点からは $5 \sim 1000 \mu m$ であることが好ましく、 $10 \sim 500 \mu m$ であることがより好ましい。一方、防湿層の厚みは、実用的な防湿性を与えるとともに高温での生分解性フィルムの強度を維持する点から $1 \sim 500 \mu m$ であることが好ましく、 $10 \sim 100 \mu m$ であることがより好ましい。

#### 【0041】

生分解性フィルムの用途は広く、先に述べた通り生分解性容器における容器本体表面の被覆に用いられるほか、各種包装材フィルムや板紙（生分解性の紙）と生分解性フィルムとをラミネートしたラミネート紙等の生分解性防湿紙、該生分解性防湿紙からカップや箱等の形態に折曲加工や成形した生分解性容器にも用いることができる。

#### 【0042】

生分解性フィルムにおける生分解性樹脂層は、生分解性を有する脂肪族ポリエステル系樹脂、脂肪族ポリエステルと芳香族ポリエステルとの共重合系樹脂、又は脂肪族ポリカーボネート系樹脂から構成されていることが好ましい。具体的には、ポリエチレンサクシネート（PES）、ポリブチレンサクシネート（PBS）、ポリ乳酸（PLA）、ポリグリコール酸（PGA）、ポリヒドロキシブチレート（PHB）、ポリカプロラクトン（PCL）、ポリカプロラクトンとポリブチレンサクシネートとの混合物若しくは共重合物（PCL/PBS）、ポリヒドロキシブチレートとポリヒドロキシバリレートとの共重合物（PHB/PHV）、ポリブチレンサクシネートとポリブチレンアジペートとの混合物若しくは共重合物（PBS/PBA）、ポリエチレンテレフタレートとポリエチレンサクシネ



ートとの共重合物 (PET/PES)、ポリブチレンテレフタレートとポリブチレンアジペートとの共重合物 (PBT/PBA) 等が挙げられる。これらの樹脂は、単独で又は二以上を組み合わせて用いることができる。

#### 【0043】

生分解性樹脂層は、実用的な期間で分解する点から、生分解度 (好氣的究極生分解度: JIS K 6950又は6953) が、30%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましく、60%以上であることがさらに好ましい。

#### 【0044】

生分解性フィルムを生分解性の容器本体の表面に被覆することで、生分解性容器となすことができる。生分解性フィルムが防湿層と生分解性樹脂層の2層構造である場合、該生分解性フィルムは生分解性樹脂層が容器本体側とは反対側を向くように被覆される。前記容器本体は、生分解性を有するものであればその素材に特に制限はない。容器本体の生分解度 (好氣的究極生分解度: JIS K 6950又は6953) は、30%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましく、60%以上であることが更に好ましい。容器本体の素材としては、例えば、天然繊維、生分解性の合成繊維等の繊維、天然高分子、前記生分解性樹脂、及びこれらの混合物等が挙げられる。天然繊維としては、木材パルプ繊維、非木材パルプ繊維、絹、羊毛等が挙げられる。生分解性の合成繊維としては、ポリ乳酸繊維、ビニロン、レーヨン等が挙げられる。天然高分子としては、でん粉、たん白質等が挙げられる。容器本体はその形態に特に制限はない。例えば、カップ、どんぶり、ボトル、皿、鉢、箱、筒等の各種の容器形態が挙げられる。

#### 【0045】

容器本体の部位のうち生分解性フィルムで被覆する部位は、容器の用途、形態等に応じて適宜選択することができる。例えば、容器本体の内面、容器本体の外面等が挙げられる。特にカップ等に用いる場合には、少なくとも容器本体の内表面が生分解性フィルムで被覆されていることが好ましい。

#### 【0046】

容器本体の表面に生分解性フィルムを被覆する場合は、容器本体の表面と生分解性フィルムとの間に接着剤を介して接合することもでき、又は容器本体の表面と生分解性フィルムとを直接接合することもできる。接着剤を用いる場合、該接着剤は、生分解性を有するものであればその組成に特に制限はない。接着剤は生分解性フィルムと同様に生分解度 (好氣的究極生分解度: JIS K 6950又は6953) が30%以上であるものが好ましく、50%以上であるものがより好ましく、60%以上であるものがさらに好ましい。具体的にはデンプン、ポリビニルアルコール、にかわ、ゼラチン、カゼイン、未加硫の天然ゴム、未加硫のポリイソプレン等が挙げられる。また、接着剤として、加熱溶融により容器本体に接着させるために容器本体側の生分解性樹脂層よりも融点の低い生分解性樹脂や各種天然樹脂等を用いることもできる。溶媒の揮散により接着させる接着剤を用いる場合には、接着成分を含む溶液を生分解性フィルムと容器本体との何れか一方若しくは両方に塗布することもでき、接着成分を生分解性フィルム若しくは容器本体の何れか一方の表面に形成し溶媒を他の一方に塗布することにより接着させることもできる。容器本体の表面と生分解性フィルムとを直接接合する方法としては、例えば、生分解性フィルムを容器本体の内面に配した後、容器本体をその外面側から加熱した状態で真空成形又は圧空成形を行う方法が挙げられる。

#### 【実施例】

#### 【0047】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明の範囲はかかる実施例に制限されるものではない。

#### 【0048】

##### 〔実施例1〕

##### (1) ワックス組成物の製造

花王 (株) 製のエチレン・ビス脂肪酸アマイドである「カオーワックスEB-FF」 (



商品名)と、日本精蠟(株)製のマイクロクリスタリンワックスである「Hi-Mic-1045」(商品名)とを50:50の重量比で150℃で混合した。尚、「EB-FF」について単独にてDSC測定(昇温速度5℃/min)したところ、その吸熱ピークの温度(融点)は146℃であった。この混合ワックスとポリイソプレンとを8:2の重量比で混合し、加圧ニーダーを用いて混練してマスターバッチを得た。

#### 【0049】

このワックス組成物について、昇温速度5℃/minでDSCを用いて熱量測定したところ、前者のワックスは約140℃に大きな吸熱ピークを有し、後者のワックスは約42℃に大きな吸熱ピーク(メインピーク)を示した。また、このワックス組成物についての熱量測定における100℃より高温側の吸熱量 $\Delta H$ と100℃より低温側の吸熱量 $\Delta H$ との比(前者/後者)、125℃、1.2kgf荷重下でのMFR、及び150℃、1.2kgf荷重下でのMFRを表1に示した。

図1は、このワックス組成物についてのDSC曲線を示す図であり、Hが高温融解ワックス成分、Lが低温融解ワックス成分である。尚、吸熱量の比の算出においては、一つのピークが100°の線をまたぐ場合、100°を堺にして高温融解ワックス成分側と低温融解ワックス成分側とに分けて計算する。

#### 【0050】

〔実施例2～4、比較例1、2〕

実施例1と同様に、表1に示した混合ワックスを用い、実施例1～4、比較例1及び2のワックス組成物を製造した。

各ワックス組成物についての熱量測定における100℃より高温側の吸熱量 $\Delta H$ と100℃より低温側の吸熱量 $\Delta H$ との比(前者/後者)、125℃、1.2kgf荷重下でのMFR、及び150℃、1.2kgf荷重下でのMFRを表1に示した。

#### 【0051】

〔実施例5〕

実施例1で得られたワックス組成物及び生分解性樹脂を原料として用い、プレス法によって防湿層とその各面に積層された生分解性樹脂層との3層構造のフィルムを得た。得られた防湿性フィルムにおける防湿層はワックス組成物から構成されており、各生分解性樹脂層は生分解性樹脂から構成されていた。生分解性樹脂は、ポリカプロラクトンとポリエチレンサクシネートとのポリマーブレンドであった。得られたフィルムを2軸延伸して防湿性フィルムを得た。得られた防湿性フィルムは全厚100 $\mu\text{m}$ 、防湿層の厚みが50 $\mu\text{m}$ 、各生分解性樹脂層の厚みが25 $\mu\text{m}$ であった。得られたフィルムそのものの透湿度を、カップ法(JIS Z 0208 条件B)にて測定したところ、13g/m<sup>2</sup>・24hrであった。ワックス組成物の透湿度を、3層フィルムの透湿度の測定値と、生分解性樹脂フィルム層(PHB05、25 $\mu\text{m}$ )の透湿度530g/m<sup>2</sup>・24hrから求めたところ、0.7g・mm/m<sup>2</sup>・24hrであった。

#### 【0052】

〔実施例6〕

ワックス組成物を、実施例1のワックス組成物に代えて実施例2で得られたワックス組成物を用いた以外は、実施例5と同様に防湿性フィルムを得た。得られたフィルムそのものの透湿度を、同様に測定したところ、31g/m<sup>2</sup>・24hrであった。同様に、ワックス組成物の透湿度は、1.8g・mm/m<sup>2</sup>・24hrであった。

#### 【0053】

【表 1】

	低温融解ワックス				高温融解ワックス			高分子物質 ポリ(アブ)ン wt%	吸熱量の比	MFR		
	Hi-Mic-1045		Hi-Mic-1070		吸熱ピーク °C	EB-FF wt%	EB-WAX(C8) wt%			吸熱ピーク °C	125℃ g/10min	150℃ g/10min
	wt%	wt%	wt%	wt%								
実施例 1	40	---	---	42	40	---	140	20	1.11	1	1000超	
実施例 2	---	64	---	45	16	---	138	20	0.33	101	1000超	
実施例 3	40	---	---	42	---	40	166	20	0.77	4	49	
実施例 4	---	64	---	44	---	16	168	20	0.33	207	303	
比較例 1	---	80	---	44	---	---	---	20	0	790	1000超	
比較例 2	40	---	---	43	40	---	---	0	0.3	測定不可	測定不可	

## 【 0 0 5 4 】

表 1 から明らかなように、各実施例のワックス組成物は M F R が溶融成形に適した範囲内であることが判る。また実施例 5 及び 6 から明らかなように、各実施例の防湿性フィルムは透湿度が低いことが判る。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 5 5 】

【図 1】図 1 は、本発明のワックス組成物の一実施形態についての D S C 曲線を示す図である。

## 【符号の説明】

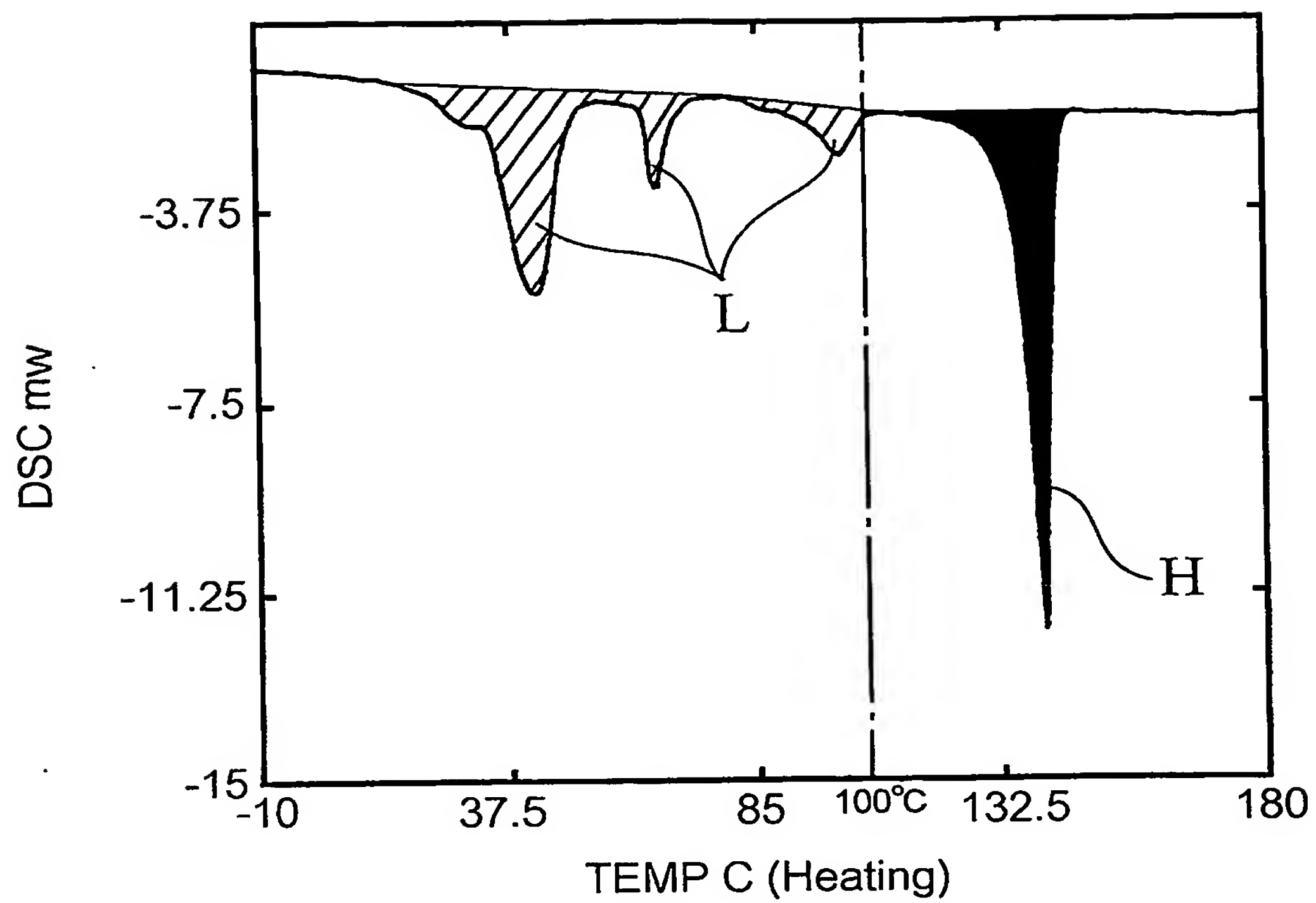
## 【 0 0 5 6 】

L 低温融解ワックス成分

H 高温融解ワックス成分



【書類名】 図面  
【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 防湿性に優れ、溶融成形その他の加工が容易なワックス組成物を提供すること

。【解決手段】 D S C による熱量測定において 1 0 0 ℃ 以上に吸熱ピークを有する高温融解ワックス成分及び 4 0 ℃ 以上 1 0 0 ℃ 未満に吸熱ピークを有する低温融解ワックス成分、並びに高分子物質を含有する、前記両ワックス成分を主体とするワックス組成物。高分子物質は、好ましくはポリイソプレン又は天然ゴムである。ワックス組成物は、D S C による熱量測定において、1 0 0 ℃ より高温側の吸熱量  $\Delta H$  と、1 0 0 ℃ より低温側の吸熱量  $\Delta H$  との比（前者／後者）が好ましくは 0 . 1 ～ 5 . 0 である。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 3 4 6 7 8 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 0 9 1 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1 0 号

氏 名

花王株式会社